

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-351140
(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.CI. G03G 9/087
G03G 9/08
G03G 15/20

(21)Application number : 2001-160512 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 29.05.2001 (72)Inventor : TAKAYANAGI HITOSHI
AMETANI SHINJI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE BY USING THE TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for manufacturing a chemical toner having no emulsification loss, high yield and sharp distribution of the grain size and using a polyester resin as a binder resin and to provide a new method for manufacturing without using an organic solvent so as to eliminate the residual volatile content in the toner.

SOLUTION: In the method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner, the toner source material containing at least a polyester resin is fused by heating to produce a fused material of the toner source material, then the fused material is emulsified in a water-based medium to form resin fine particles, then the resin fine particles are aggregated and bonded by fusing to produce an associated material of the resin fine particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公開特許公報 (A)
特開2002-351140 (P2002-351140A)	
(43) 公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)	
(51) Int.Cl. G 03 G 9/087 9/08 3 6 5 15/20 1 0 2	識別記号 F I G 03 G 9/08 15/20 9/08 3 6 5 1 0 2 H 0 3 3 3 8 1 3 3 1

(21) 出願月 特願2001-168512(P2001-168512)	(71) 出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目5番58号
(22) 出願日 平成13年5月29日(2001.5.29)	(72) 発明者 高柳 岡 埼玉県さいたま市桜竹町1-362-6-406
	(74) 代理人 100088764 弁理士 高橋 勝利
	審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 16 頁)

最終目に続く

- (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法および静電荷トナーを用いた画像形成方法
- (55) 【要約】 本発明は、乳化ロスが無く、高收率で、しかも粒度分布がシャープなポリエスチル樹脂を接着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供する。また、トナー中の樹脂樹脂充分を無くすための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供する。
- 【解決手段】 少なくともポリエスチル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶解することにより静電荷トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法を課題の解決手段とした。

(2)

- 2 る結果体であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項1】 少なくともポリエスチル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶解することにより静電荷トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項2】 该ポリエスチル樹脂が酸性基を含有するポリエスチル樹脂であり、该基性中和剤の存在化によって該樹脂微粒子を水性媒体中に乳化することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項3】 該酸性基がカルボキシル基であり、該カルボキシル基を含むするポリエスチル樹脂の該基が1～2.0 KOhm g/g の範囲であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項4】 该ポリエスチル樹脂の定荷重押出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が1.20～1.80℃、ガラス転移温度(Tg)が4.0～7.8℃、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.2以上であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項5】 该ポリエスチル樹脂がT1/2温度の異なる複数のポリエスチル樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項6】 该ポリエスチル樹脂が、(A) 定荷重押出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が8.0℃以上、1.20℃未満であり、ガラス転移温度が4.0～7.0℃の範囲である直鎖型、あるいは分枝型のポリエスチル樹脂、(B) 定荷重押出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が1.20℃以上、2.10℃以下であり、ガラス転移温度が5.0～7.5℃の範囲である架橋型、あるいは分枝型のポリエスチル樹脂、を含有し、樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率が(A)/(B)=2.0/0.80～8.0/2.0であり、T1/2温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、2.0℃ < T1/2(B)-T1/2(A) < 1.00℃ の関係にあることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項7】 該樹脂微粒子の50%体積平均粒径が0.1μm～6μmであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項8】 该樹脂微粒子を乳化させる際に、シリコートを有するリンク状固定子とシリコートを有するリンク状回転子とを、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子が相互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転型連続式乳化分散機を使用することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項9】 酸浴液体が少なくともポリエスチル樹脂と着色剤を含有するトナー用原料を加熱溶解して得られたVOC (揮発性有機化合物) 低減等である。
- 【請求項10】 该トナー用原料が更に難型剤を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項11】 该難型剤が合成エスチルワックス、および/または天然エスチル系ワックスを含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- 【請求項12】 静電荷像現像用トナー上に静電荷を形成させ、該静電荷像を現像剤相持体上に保持された静電荷現像現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷現像用トナー上に形成されたトナー画像を紙写材上に紙写し、該紙写材上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着することで紙写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、請求項1記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。
- 【請求項13】 紙ヒートロールにオフセット防止液を使用しないことを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。
- 【請求項14】 紙ヒートロールの露型層がテトラフルオロエチレンベースオフロアルキルビニルエーテル共聚合体を含むことを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。
- 【発明の詳細な説明】
- 【0001】 本発明は、電子写真方式の複数種の複合機器、プリント、ファックスなどにおいては、印刷画像品質のさらなる向上、あるいはマシンのコストダウン、小型化、省電力化、省資源化などのために、トナーに対して次のようないニーズが高まっている。
- (1) 印刷画像の解像性や階調性の向上、トナー層の薄層化、厚トナー層の削減、ページ当たりトナー消費量の低減などのための、トナーの小粒化
- (2) 消費電力低減のための定着温度の低温度化
- (3) マシンの簡潔化などのためのオイルレス定着化
- (4) フルカラー画像における色相・透明性・光沢の向上
- (5) 人間の健康に悪影響を与える懸念のある定着時のVOC (揮発性有機化合物) 低減等である。

(3)

3 小粒化に伴い、①トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の離型剤の比率が増大するため、回収する工程

②溶剤を使用するため、有機溶剤を除去、回収する工程が新たに必要になり、廃水処理対策に負担がかかる。

③微粒子の発生が不可避であり、また乳化ロスも生じることからトナーの収率が低下し、生産性がある。

【0008】このような問題を解決する製造方法として、たとえば、特開平10-020552号公報、特開平11-1007156号公報等においては、ポリエステル樹脂を結合樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を離析させ、さらに離着させることによりトナー粒子を製造する方法を提案している。そのような製法によれば超細粒度の発生が無く、したがって乳化ロスをなく、しかも粒度分布がシャープな分散フリードトナーの製造が可能となると考えられるが、前述の技術は、いずれも有機溶剤の餘剰、②既水負荷、③トナー粒子内の残留溶剤の除去法等、新たな技術あるいは設備投資が必要であり、結果としてトナーの製造コストが高いものとなってしまう。

【0009】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられており、その際ににおける良好な定着性及びオフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間はより短時間となってきた。さらに、マシン構造の簡略化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを巻布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したトナーの要求が強まっている。これまで述べてきた各先行技術においては、定着温度の低温化や耐オフセット温度領域の広範囲化に対する技術が十分に開示されていない。したがって、現在のところ、乳化ロスが無く、しかも粒度分離がシャープであり、なおかつオイルレス定着方式に適したトナーを提供しうるミカルトナーを製造するための技術は得られていない。

【0010】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示されているように、結合樹脂と着色剤等の混合物を水性媒材と混合して乳化させてトナー粒子を得るという方法であつて、重合法と同様に、トナーの小粒化や球形化に容易に対応できることに加え、重合法に比べ、①結合樹脂の選択幅が広くなる、②残留モノマーが少ないという問題もあり、その改善が望まれている。

【0011】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示して画像表面が平衡になりやすいトナー用結合樹脂としては、スチレンアクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特にカーラートナーについては、可溶性に優れるポリエチル樹脂が好ましい。しかして、前述したように重合法では、ポリエチル樹脂を結合樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することができない。そこで、近年では、乳化分散法によつてポリエチル樹脂を結合樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。

【0012】しかしながら前述の乳化分散法によってトナーを製造する各公報においては、以下に記述するようにおすすめ的に改善すべき点がある。

(4)

④溶剤を使用するため、有機溶剤を除去、回収する工程

⑤離型剤を含むトナーの発生が不可避であり、また乳化ロスも生じることからトナーの収率が低下し、生産性がある。

【0008】このような問題を解決する製造方法として、たとえば、特開平10-020552号公報、特開平11-1007156号公報等においては、ポリエステル樹脂を結合樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を離析させ、さらに離着させることによりトナー粒子を製造する方法を提案している。そのような製法によれば超細粒度の発生が無く、したがって乳化ロスをなく、しかも粒度分布がシャープな分散フリードトナーの製造が可能となると考えられるが、前述の技術は、いずれも有機溶剤の餘剰、②既水負荷、③トナー粒子内の残留溶剤の除去法等、新たな技術あるいは設備投資が必要であり、結果としてトナーの製造コストが高いものとなってしまう。

【0009】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられており、その際ににおける良好な定着性及びオフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間はより短時間となってきた。さらに、マシン構造の簡略化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを巻布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したトナーの要求が強まっている。これまで述べてきた各先行技術においては、定着温度の低温化や耐オフセット温度領域の広範囲化に対する技術が十分に開示されていない。したがって、現在のところ、乳化ロスが無く、しかも粒度分離がシャープであり、なおかつオイルレス定着方式に適したトナーを提供しうるミカルトナーを製造するための技術は得られていない。

【0010】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示して画像表面が平衡になりやすいトナー用結合樹脂としては、スチレンアクリル樹脂よりもポリエチル樹脂が好ましく、特にカーラートナーについては、可溶性に優れるポリエチル樹脂が好ましい。しかして、前述したように重合法では、ポリエチル樹脂を結合樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することができない。そこで、近年では、乳化分散法によつてポリエチル樹脂を結合樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。

【0011】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示して画像表面が平衡になりやすいトナー用結合樹脂としては、スチレンアクリル樹脂よりもポリエチル樹脂が好ましく、特にカーラートナーについては、可溶性に優れるポリエチル樹脂が好ましい。しかして、前述したように重合法では、ポリエチル樹脂を結合樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することができない。そこで、近年では、乳化分散法によつてポリエチル樹脂を結合樹脂とする小粒径トナーを製

造することが注目されている。

【0012】しかしながら前述の乳化分散法によってトナーを製造する各公報においては、以下に記述するようにおすすめ的に改善すべき点がある。

キサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサ

イド付加物のごとき芳香族ジオール類などが挙げられる。これらの多価アルコールは、単独で用いることでも引き、2種以上を併用して用いることもできる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0013】なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの組合せによって得られたポリエチル樹脂に、さらに重合末端のヒドロキシル基、及び／又はモノアルコールを加えて、モノカルボン酸、及び／又はカルボキシル基を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該溶融体を製造し、ついで該溶融体を水性媒材中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、更に離着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することにより静電荷現像用トナーの製造方法を上記課題の解決手段とした。

【0014】また、本発明は、静電荷現像保持体上に保持された静電荷現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷現像保持体上に形成されたトナー画像を転写写真上に転写し、該転写写真上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、上記製造方法により製造された静電荷現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法を上記課題の解決手段とした。

【0015】このようないちばんが好ましい静電荷現像保持体は、所定の物理的条件を達成することができる。

【0016】多価アルコールとして、例えば、酢酸乙酸、酢酸アセチル、酢酸ジラウレート、ジブチルカルボン酸などの脂質類カルボン酸類などが挙げられる。これらの多価基酸は、单独で用いることでも引き、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価基酸の中でも、芳香族カルボン酸が使用するのが好ましい。

【0017】なお、このような多価基酸を用いて、特開平5-66600号公報のとおり得られた静電荷現像保持体としては、例えば、ジメチルジラウレート、ジブチルカルボン酸などの脂質類カルボン酸類は、多価基酸と多価アルコールとの組合せによって合成される。

【0018】多価基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水タル酸、無水トリメリット酸、ピロリミット酸、ナフタレンジカルボン酸のとく芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、ジビン酸などの脂質類カルボン酸類；シクロヘキサンカルボン酸などの脂質類カルボン酸類などが挙げられる。これらの多価基酸は、単独で用いることでも引き、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多価基酸の中でも、芳香族カルボン酸が使用するのが好ましい。

【0019】多価アルコールとしては、例えば、エチングリコール、ジエチングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトルのとく脂質系ジオール類；シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメノール、水添ビスフェノールAのとく脂質系ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオ

オキサ

イド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサ

イド付加物のごとき芳香族ジオール類、モノアルコールと水添ビスフェノールAの組合せによって得られたポリエチル樹脂に、さらに重合末端のヒドロキシル基を含有するモノアルコールを加えて、モノカルボン酸、及び／又はカルボキシル基を調整することができる。

【0020】このようないちばんが好ましい静電荷現像保持体は、所定の物理的条件を達成することができる。

【0021】このようにして得られるポリエチル樹脂は、定荷重押出し成形管式ローラー（以下、フロ

6

【0011】課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該溶融体を製造し、ついで該溶融体を水性媒材中に

離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該トナー用原料を加熱溶融することにより樹脂微

粒子を形成させ、更に離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特

徴とする静電荷現像用トナーの製造方法を上記課題の

解決手段とした。

【0013】また、本発明は、静電荷現像保持体上に保持された静電荷現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷現像保持体上に形成されたトナー画像を転写写真上に転写し、該転写写真上の該トナー画像をヒートロー

ルにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナ

ー画像を形成する画像形成方法において、上記多価アル

コールと多価カルボン酸とを、温度計、搅拌器、流下式

コンデンサーを備えた反応容器に配合し、窓蓋等の不活性ガスの存在下で150～250°Cで加热し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物理的

に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0014】このようないちばんが好ましい静電荷現像保持体は、所定の物理的条件を達成することができる。

5

【0011】課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該溶融体を製造し、ついで該溶融体を水性媒材中に

離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該トナー用原料を加熱溶融することにより樹脂微

粒子を形成させ、更に離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特

徴とする静電荷現像用トナーの製造方法を上記課題の

解決手段とした。

【0013】また、本発明は、静電荷現像保持体上に保持された静電荷現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷現像保持体上に形成されたトナー画像を転写写真上に転写し、該転写写真上の該トナー画像をヒートロー

ルにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナ

ー画像を形成する画像形成方法において、上記多価アル

コールと多価カルボン酸とを、温度計、搅拌器、流下式

コンデンサーを備えた反応容器に配合し、窓蓋等の不活性ガスの存在下で150～250°Cで加热し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物理的

に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0014】このようないちばんが好ましい静電荷現像保持体は、所定の物理的条件を達成することができる。

6

【0011】課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該溶融体を製造し、ついで該溶融体を水性媒材中に

離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエス

テル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することに

より該トナー用原料を加熱溶融することにより樹脂微

粒子を形成させ、更に離着させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を離着させ、更に離着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特

徴とする静電荷現像用トナーの製造方法を上記課題の

解決手段とした。

【0013】また、本発明は、静電荷現像保持体上に保持された静電荷現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷現像保持体上に形成されたトナー画像を転写写真上に転写し、該転写写真上の該トナー画像をヒートロー

ルにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナ

ー画像を形成する画像形成方法において、上記多価アル

コールと多価カルボン酸とを、温度計、搅拌器、流下式

コンデンサーを備えた反応容器に配合し、窓蓋等の不活性ガスの存在下で150～250°Cで加热し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物理的

に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0014】このようないちばんが好ましい静電荷現像保持体は、所定の物理的条件を達成することができる。

(5)

7
 $\frac{g}{T}$

一テスターという)による測定値が以下の範囲のもので
あることが好ましい。すなわち、フローテスターによる
流出開始温度 T_{fb} が 80 ℃～120 ℃の範囲、 $T_1/2$ 、
 T_{end} を上記範囲とすることで幅広い温度範囲で定
着が可能となる。

[0026] また、前述したポリエスチル樹脂として
は、架橋ポリエスチル樹脂を含有し、該結合樹脂のテ
トヒドロフラン不溶分が 0、1～20重量%の範囲、さ
らに好ましくは、0、2～10重量%の範囲、さらに好
ましくは 0、2～6重量%の範囲であり、このように結
着樹脂をアラヒドロフラン不溶分が 0、1～20重量
%のポリエスチル樹脂とすることにより、良好な耐ホッ
トオフセット性を確保することができ、好ましい。0、
1重量%よりも少ましくない、耐ホットオフセット改善効
果が不足しため好ましくない。20重量%よりも多いと
溶渡性が高くなりすぎ、定着開始温度が高くなり、定
着性のバランスがくずれるため、好ましくない。また、
シャープメント性が損なわれるため、カラーライクにおけ
る透明性、色再現性、光沢が劣るため好ましくない。
[0027] ここで、上記の、結着樹脂のテトラヒドロ
フラン不溶分については、樹脂 1.0 g を精秤し、テトラヒ
ドロフラン 4.0 ml 中に加えて完全に溶解し、桐山謙紙
(N o. 3) を置いたロート(直径 4.0 mm)の上にテ
チオライト(昭和化学社製#7.0) 2 g を一に敷いて滲過し、
ケーキをアルミミミチャーレ上にあけて、その後
140 ℃で 1 小時間乾燥し、乾燥重量を測定する。そ
して、最初の樹脂サンプル量で乾燥重量中の樹脂重量を
割った値を百分率で算出し、この値を上記不溶分とす
る。

[0028] また、結着樹脂としては、低粘度の分岐
型、あるいは直鎖型ポリエスチル樹脂を含有するの
においては直鎖型ポリエスチル樹脂の含有率が好ま
しい。すなわち、本発明のポリエスチル樹脂
においては、結着樹脂を 1種類のポリエスチル樹脂によ
つて構成してもよい、一般的には分子量で高粘性とな
る架橋型のポリエスチル樹脂(架橋ポリエスチル樹脂)
と、低分子量で低粘性となる分岐型、あるいは直鎖型ポ
リエスチル樹脂とをブレンドして用いることが、樹脂の
製造上も、また良好な定着開始温度及び耐ホットオフセ
ット性を得るために実験的であり好ましい。ブレンド
して用いる場合には、ブレンドした樹脂のフローテスター
1種が上記範囲に入れねばよい。本発明では、架橋
リエスチル樹脂はテトラヒドロフランに不溶な成分を有
する樹脂を示し、分岐型、あるいは直鎖型ポリエスチ
ル樹脂は、前記のテトラヒドロフラン不溶分の測定方法に
おいて不溶分が検出されない樹脂を示す。

[0029] 本発明では、様品樹脂として溶融粘度の異
なる複数のポリエスチル樹脂を用いることができるが、
たとえば、低粘度の分岐型あるいは直鎖型ポリエスチ
ル樹脂と、架橋ポリエスチル樹脂との混合物を用いる場合、
以下に示すような条件の逆反応における各温度のせん断
度、粘度が測定できる。

[0030] 流出開始温度 T_{fb} は、ポリエスチル樹脂
のシャープメント性、低粘度性の指標となるもので、
あまり高温であると低粘度性が悪化し、コールドオフ
セットが発生しやすくなる。また、あまり低温であると
保存安定性が低下し、ホットオフセットが発生やすくな
る。したがって、本発明の静電荷像現像用トナーの流
出開始温度 T_{fb} は 90 ℃～115 ℃であることが好ましい。
[0031] また、1/2 法によるトナーの溶融温度 $T_1/2$
と、定着度とともに一定の割合で昇温しながら測定する
ことで、試験が固体状態から液体状態、ゴム弹性域を経て
流动域に至るまでの過程を連続的に測定することができ
る。この装置により、流动域における各温度のせん断
度、粘度が簡便に測定できる。

[0032] この装置を用いた昇温法による測定は、試
験時間の経過と共に一定の割合で昇温しながら測定する
ことで、試験が固体状態から液体状態、ゴム弹性域を経て
流动域に至るまでの過程を連続的に測定することができ
る。この装置により、流动域における各温度のせん断
度、粘度が簡便に測定できる。

[0033] この装置を用いた昇温法による測定は、試
験時間の経過と共に一定の割合で昇温しながら測定する
ことで、試験が固体状態から液体状態、ゴム弹性域を経て
流动域に至るまでの過程を連続的に測定することができ
る。この装置により、流动域における各温度のせん断
度、粘度が簡便に測定できる。

(6)

10
 $\frac{g}{T}$

樹脂 (B) との混合物とするのがより好ましい。この
時、ブレンドした樹脂のフローテスター値は上記数値範
囲内に入ることが好ましい。

[0030] すなわち、ポリエスチル樹脂 (A) として
フローテスターによる $T_1/2$ 温度が 80 ℃以上、1
20 ℃未満であり、ガラス転移温度 T_g が 40 ℃～70
℃の分岐型あるいは直鎖型ポリエスチル樹脂、またポリ
エスチル樹脂 (B) として、フローテスターによる $T_1/2$
/2 温度が 120 ℃以上、210 ℃以下であり、ガラ
ス転移温度 T_g が 50 ℃～75 ℃の分岐型あるいは直鎖型
のポリエスチル樹脂、さらに、これらがエスチル樹脂
(A) とポリエスチル樹脂 (B) の重量比率が、
(A) / (B) = 2.0 / 8.0 ～ 8.0 / 2.0 であり、ま
た、 $T_1/2$ /2 温度をそれぞれ $T_1/2$ (A)、 $T_1/2$ /
(B) (B) としたとき、
 $2.0 < T_1/2$ (B) - $T_1/2$ (A) < 100 ℃
の關係にあるものが好ましく用いられる。

[0031] フローテスターによる各温度特性を考える
と、樹脂 (A) の T_g が 70 ℃を越えると、トナーのエ
スチル樹脂 (B) の T_g が 75 ℃を越えると、トナーの
プロトシング(分子の粒子が凝聚して塊になる現象)
を起しそうになり好ましくない。一方、ポリエスチル
樹脂 (A) の T_g が 70 ℃を越えると、あるいはがリエ
スチル樹脂 (B) の T_g が 75 ℃を越えると、トナーの
定着温度が高くなり好ましくない。このように、総合樹
脂となるポリエスチル樹脂として、上記の關係にあるが
リエスチル樹脂 (A) およびポリエスチル樹脂 (B) を
用いることにより、得られるトナーはより良好な定着生
産性になり、好ましい。

[0032] これらの性能により規定される樹脂 (A)
はシャープメント性、低温定着性を付与するため
の指標となるもので、 $T_1/2$ (A) が 80 ℃～115 ℃
の範囲であることがより好ましく、90 ℃～110 ℃の範
囲であることが好ましい。

[0033] これからの性能により規定される樹脂 (A)
は軟化温度が低く、ヒートロールによる定着プロセスに
おいて、ヒートロールの低温化、或いはプロセス速度の
高速化により、与えられる熱エネルギーが減少した場合
でも、十分に溶解し、荷重オフセット及び低温定
着性に優れた性能を発揮する。

[0034] これらの性能により規定される樹脂 (B)
は軟化温度が低く、ヒートロールによる定着プロセスに
おいて、ホットオフセットが発生しなくなり、また、
溶す場合に粒子形成時の粒度分布が悪化して
生産性が低下するため、 $T_1/2$ (B) が 125 ℃～2
100 ℃であることがより好ましく、130 ℃～200 ℃
であることが特に好ましい。

[0035] これらの性能により規定される樹脂 (B)
は、ゴム彈性傾向が強く、かつ高い溶融粘度を示した。
一方、内部導電率が維持され、ホットオフセットが発生
しにくく、かつ定着後もその強度がから優れた耐摩耗性
を発揮する。

[0036] 樹脂 (A) と樹脂 (B) をバランス良く配合する
ことで、広い温度領域における耐オフセット性能と低温
定着性能を十分に満足するトナーが提供できる。

[0037] 樹脂 (A) と樹脂 (B) の重量比率 (A) /
(B) が小さすぎる場合には耐着性に影響を及ぼし、また、大きすぎると場合には耐オフセット性に影響を及ぼす。
そのため、条件を満たすことが好ましい。また、無溶剤化
分散法による樹脂の逆反応においては、低分子量成分を
含有することは樹脂の溶融粘度が低下することからも好
ましい。

50

(9)

15

17

明の趣旨を損なわない範囲で種々の実施形態をとることが特
に好ましい。0.1 μmよりも小さい着色剤や、難型
剤を用いた場合、樹脂により十分カバーセル化されないた
め、帶電特性、現像特性に悪影響を及ぼし好ましくな
い。また、粒径が大きいと、最終的に得られる樹脂微粒
の会合体の粒径が大きくなるため6 μm以下とする必
要がある。また、6 μmよりも大きいと粗大粒子が発生
しやすくなるため好ましくない。

【0062】なお、本発明における上記の会合前の樹脂
微粒粒子の粒子径は、米国コールター社製マルチไซザ
ーTA1型の1.5 μmアーバーチューブを用いて測
定した値である。

【0063】第四工程では、第三工程まで得られた樹
脂微粒粒子を収集させ、更に収着させることにより該樹脂
微粒粒子の会合体を生成させ、所望の粒径のトナー粒子を
形成させる。収集・融着操作は、温度、塗膜度、PH、
機械条件等を適宜制御することで、収集・融着を得る
ことができる。

【0064】本発明の第四工程においては、例えば、ボ
リエステル樹脂のみからなる樹脂粒子を、上記工程により
製造した場合、着色剤分散液、電荷制御剤分散液、難型
剤分散液等を別途調製して、それらの分散液の1重量
%前記ボリエステル樹脂のみからなる樹脂微粒が懸濁
しているスラリーに添加して、その後に収集・融着操作
を行うことができる。

【0065】あるいは、ボリエステル樹脂と着色剤の組
み合わせ等、ボリエステル樹脂と他の1重量以上のトナー
用原料からなる樹脂粒子を、上記工程により製造した場合
においても、上記の各種分散液を添加して第四工程を行
うことができる。そうすることにより第四工程で製造さ
れる会合体粒子の表面に電荷制御剤等の各種添加剤を露
出させながらトナーを製造することも可能となり、種々
の用途に応じてトナーの表面物性をコントロールするこ
とができる。

【0066】ここで用いる各種分散液は、下記のように
して得ることができます。たとえば、それぞれの物質をボ
リオキシエチルアルキルフェニルエーテル等で染色し、TEMで観察すると、着色剤やワックス等が
粒子内に内包されていることが確認できることが確認
できる。より具体的には、トナー粒子を樹脂包埋してミクロ
トームで切削した断面を、必要ならは酸化ヒドロキム等
で染色し、TEMで観察すると、着色剤やワックス等が
粒子内に内包されていることが確認できることが確認
できる。

【0070】そのため、種種的に着色剤や難型剤の内包
を行った後には、前記の①の方法が好ましい、しかしな
がら、混球装置等の製造設備の色替えによる清浄作業等
の労力を省くという観点からは②や③の方法が好まし
い。いずれの製法で行うか、あるいはどのような組合
せいで行うかは、医療の種類、あるいはトナーに対する
要求特性の面から適宜選択すると良い。

【0071】第三工程まで得られる樹脂微粒子の会合体の
分散液は、第五工程において、湿式振動ふるいを通して
て樹脂脂等のゴミ、粗大粒子を除去し、遠心分離器、
あるいはフィルターブレス、ベルトフィルター等の公知
費用の手段で固液分離できる。ついで粒子を乾燥させる
外添剤をトナー粒子表面に添加するのが好ましい。確実

(10)

18

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分
散安定剤を用いて調製されたトナー粒子は、より十分に
洗浄することができます。このとき排出される液体中に
は有機溶剤を含まないため魔術処理の負担はきわめて少
なくなる。【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法が一
般採用可能であるが、例えば、トナー粒子が燃焼着や
爆発しない温度で、圧力下または減圧下で乾燥させる方
法、連結乾燥させろ方法、などが挙げられる。また、ス
トーラー粒子が塑膠殻や堅果しない温度で加熱しながら、
減圧下で、粉体を保持して乾燥させる方法や、加熱
乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフランジュ
シェットドライヤー(セイシン企業株式会社)などを使
用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、
基本的に粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内
には結合油トナーのような残留モノマー、あるいは殘留
溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に
得ることができます。また、通常はボリエステル樹脂中に
存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1型

による測定で、5.0%個数粒径/5.0%個数粒径が1.

25以下であること好ましく、より好ましくは1.20

以下である。1.25以下であると良好な画像を得られ
る。また、通常はボリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0078】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1I型

による測定で、1.16%個数粒径/8.4%個数粒径が1.

20 やすく好ましい。また、GSDは1.30以下であるこ
とが好ましく、より好ましくは1.25以下である。な
お、GSDは、コールター社製マルチサイザーTA1I
型による測定で、(1.16%個数粒径/8.4%個数粒径)
の平均方差により求められる値である。GSDの値が小さ
いほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られ
る。【0079】本発明の製法で得られるトナーとしては、
その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点か
ら1～1.3 μmの範囲にあるものが好ましく、3～1.0
μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいこと
などもあってより好ましい。カラートナーにあつては、
体積平均粒径が3～8 μm程度が好適である。体積平均
粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでは
なく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ベ
ージあたりのトナー層密度が減少するという効果も発現
され好ましい。

(11)

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分
散安定剤を用いて調製されたトナー粒子は、より十分に
洗浄することができます。このとき排出される液体中に
は有機溶剤を含まないため魔術処理の負担はきわめて少
なくなる。【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法が一
般採用可能であるが、例えば、トナー粒子が燃焼着や
爆発しない温度で、圧力下または減圧下で乾燥させる方
法、連結乾燥させろ方法、などが挙げられる。また、ス
トーラー粒子が塑膠殻や堅果しない温度で加熱しながら、
減圧下で、粉体を保持して乾燥させる方法や、加熱
乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフランジュ
シェットドライヤー(セイシン企業株式会社)などを使
用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、
基本的に粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内
には結合油トナーのような残留モノマー、あるいは殘留
溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に
得ることができます。また、通常はボリエステル樹脂中に
存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1型

による測定で、5.0%個数粒径/5.0%個数粒径が1.

25以下であること好ましく、より好ましくは1.20

以下である。1.25以下であると良好な画像を得られ
る。また、通常はボリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0078】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1I型

による測定で、1.16%個数粒径/8.4%個数粒径が1.

20 やすく好ましい。また、GSDは1.30以下であるこ
とが好ましく、より好ましくは1.25以下である。な
お、GSDは、コールター社製マルチサイザーTA1I
型による測定で、(1.16%個数粒径/8.4%個数粒径)
の平均方差により求められる値である。GSDの値が小さ
いほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られ
る。【0079】本発明の製法で得られるトナーとしては、
その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点か
ら1～1.3 μmの範囲にあるものが好ましく、3～1.0
μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいこと
などもあってより好ましい。カラートナーにあつては、
体積平均粒径が3～8 μm程度が好適である。体積平均
粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでは
なく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ベ
ージあたりのトナー層密度が減少するという効果も発現
され好ましい。

(12)

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分
散安定剤を用いて調製されたトナー粒子は、より十分に
洗浄することができます。このとき排出される液体中に
は有機溶剤を含まないため魔術処理の負担はきわめて少
なくなる。【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法が一
般採用可能であるが、例えば、トナー粒子が燃焼着や
爆発しない温度で、圧力下または減圧下で乾燥させる方
法、連結乾燥させろ方法、などが挙げられる。また、ス
トーラー粒子が塑膠殻や堅果しない温度で加熱しながら、
減圧下で、粉体を保持して乾燥させる方法や、加熱
乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフランジュ
シェットドライヤー(セイシン企業株式会社)などを使
用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、
基本的に粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内
には結合油トナーのような残留モノマー、あるいは殘留
溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に
得ることができます。また、通常はボリエステル樹脂中に
存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1型

による測定で、5.0%個数粒径/5.0%個数粒径が1.

25以下であること好ましく、より好ましくは1.20

以下である。1.25以下であると良好な画像を得られ
る。また、通常はボリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0078】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1I型

による測定で、1.16%個数粒径/8.4%個数粒径が1.

20 やすく好ましい。また、GSDは1.30以下であるこ
とが好ましく、より好ましくは1.25以下である。な
お、GSDは、コールター社製マルチサイザーTA1I
型による測定で、(1.16%個数粒径/8.4%個数粒径)
の平均方差により求められる値である。GSDの値が小さ
いほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られ
る。【0079】本発明の製法で得られるトナーとしては、
その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点か
ら1～1.3 μmの範囲にあるものが好ましく、3～1.0
μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいこと
などもあってより好ましい。カラートナーにあつては、
体積平均粒径が3～8 μm程度が好適である。体積平均
粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでは
なく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ベ
ージあたりのトナー層密度が減少するという効果も発現
され好ましい。

(13)

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分
散安定剤を用いて調製されたトナー粒子は、より十分に
洗浄することができます。このとき排出される液体中に
は有機溶剤を含まないため魔術処理の負担はきわめて少
なくなる。【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法が一
般採用可能であるが、例えば、トナー粒子が燃焼着や
爆発しない温度で、圧力下または減圧下で乾燥させる方
法、連結乾燥させろ方法、などが挙げられる。また、ス
トーラー粒子が塑膠殻や堅果しない温度で加熱しながら、
減圧下で、粉体を保持して乾燥させる方法や、加熱
乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフランジュ
シェットドライヤー(セイシン企業株式会社)などを使
用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、
基本的に粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内
には結合油トナーのような残留モノマー、あるいは殘留
溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に
得ることができます。また、通常はボリエステル樹脂中に
存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1型

による測定で、5.0%個数粒径/5.0%個数粒径が1.

25以下であること好ましく、より好ましくは1.20

以下である。1.25以下であると良好な画像を得られ
る。また、通常はボリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0078】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1I型

による測定で、1.16%個数粒径/8.4%個数粒径が1.

20 やすく好ましい。また、GSDは1.30以下であるこ
とが好ましく、より好ましくは1.25以下である。な
お、GSDは、コールター社製マルチサイザーTA1I
型による測定で、(1.16%個数粒径/8.4%個数粒径)
の平均方差により求められる値である。GSDの値が小さ
いほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られ
る。【0079】本発明の製法で得られるトナーとしては、
その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点か
ら1～1.3 μmの範囲にあるものが好ましく、3～1.0
μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいこと
などもあってより好ましい。カラートナーにあつては、
体積平均粒径が3～8 μm程度が好適である。体積平均
粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでは
なく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ベ
ージあたりのトナー層密度が減少するという効果も発現
され好ましい。

(14)

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分
散安定剤を用いて調製されたトナー粒子は、より十分に
洗浄することができます。このとき排出される液体中に
は有機溶剤を含まないため魔術処理の負担はきわめて少
なくなる。【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法が一
般採用可能であるが、例えば、トナー粒子が燃焼着や
爆発しない温度で、圧力下または減圧下で乾燥させる方
法、連結乾燥させろ方法、などが挙げられる。また、ス
トーラー粒子が塑膠殻や堅果しない温度で加熱しながら、
減圧下で、粉体を保持して乾燥させる方法や、加熱
乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフランジュ
シェットドライヤー(セイシン企業株式会社)などを使
用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、
基本的に粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内
には結合油トナーのような残留モノマー、あるいは殘留
溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に
得ることができます。また、通常はボリエステル樹脂中に
存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1型

による測定で、5.0%個数粒径/5.0%個数粒径が1.

25以下であること好ましく、より好ましくは1.20

以下である。1.25以下であると良好な画像を得られ
る。また、通常はボリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性成分の水分を除去する(洗浄され
たため)、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉粂法のトナーに比べ安全性の点で有利であ
る。

【0078】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布

について、コールター社製マルチサイザーTA1I型

による測定で、1.16%個数粒径/8.4%個数粒径が1.

20 やすく好ましい。また、GSDは1.30以下であるこ
とが好ましく、より好ましくは1.25以下である。な
お、GSDは、コールター社製マルチサイザーTA1I
型による測定で、(1.16%個数粒径/8.4%個数粒径)
の平均方差により求められる値である。GSDの値が小さ
いほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られ
る。【0079】本発明の製法で得られるトナーとしては、
その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点か
ら1～1.3 μmの範囲にあるものが好ましく、3～1.0
μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいこと
などもあってより好ましい。カラートナーにあつては、
体積平均粒径が3～8 μm程度が好適である。体積平均
粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでは
なく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ベ
ージあたりのトナー層密度が減少するという効果も発現
され好ましい。

(11)

[0084] キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特徴粒子などは、トナー粒子に外添され、静電印刷法による乾式現像剤として用いる場合に、流動性や帶電性等の物理的特性を改良する効果がある。外添剤の選択は、各種シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカ等が好適に用いられる。例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 α -メチルチステレン変性シリコンオイル、クロルエニルシリコンオイル、シリコン変性シリコンオイル、及びオレフィン変性シリコンオイル等で処理された樹脂性シリカ等が挙げられる。

[0085] 樹脂樹脂替換中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであって既存のモノマーではないが、例えば、トルエン、キシレン、アセトノン、メチルトルケトン、トライドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0μmである。

[0086] 樹脂で被覆された本発明で好適に使用されるキャリアは、必要に応じて加熱処理される。特に架橋成分を含む樹脂で被覆した場合、熱収縮反応により皮膜が強化されて、より耐久性に優れたキャリアとなり好ましい。

[0087] また、加熱処理すると、その温度条件下によりトナーと混合した時の帶電量をコントロール出来る。一般に、加熱温度が高い程、帶電量は高くなる傾向にある。通常、加熱処理は、100℃～300℃の温度で10分～5時間行われれる。

[0088] そして、加熱処理後は、キャリア同士が固定している場合があるので、ストレスをかけてキャリア粒子をほぐすこともある。

[0089] シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカと、樹脂被覆性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー粒子1～5重量部である。1重量部よりも少ないと、樹脂被覆は有利になるため、帶電量は高くなり、異常電子数も減少するが、転写量が少なくなり、好ましくない。また、5重量%よりも多くなると摩擦帶電が不十分となり、帶電の立ち上がりの低下、異常電子の増加等の傾向が見られるようになるため好ましくない。

[0090] また、本発明のトナーは、通常の非磁性一成分現像方式の印刷装置、あるいは二成分現像方式の印刷装置、磁性一分成現像方式の印刷装置等に使用できることを、トナー通過量等を調節する機能の電極を周囲に有するフレキシブルリンク基板上の穴を通して、背面電極上の紙に直接吹き付けで画像を形成する方式の、いわゆるトナージェット方式のプリンター等にも好適に使用できる。本発明のトナーは、被像保持体上に静電荷像を形成させ、導かれた静電荷像を、現像保持体上に扭捲された現像剤用いて現像し、前記荷像保持体上に形成されたトナー像を紙やフィルム等の紙写材上に転写し、該紙写材上のトナー像をヒートロールにより熱定着することができる。

[0083] これらの中でも、特にシリコン樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帶電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。また、トナー粒子とキャリアからなる現像剤の帶電性は、シリコン等のコート剤のコート量の調整、電荷制御剤の添加、カーボンに代表される導電物質の添加等により調整できる。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆性キャリアであり、場合により、コート材中に電荷制御剤、カーボン等を添加して帶電特性を調整することが好ましい。

20

[0084] キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特徴粒子などは、トナー粒子に外添され、静電印刷法による乾式現像剤として用いる場合に、流動性や帶電性等の物理的特性を改良する効果がある。外添剤の選択は、各種シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカ等が好適に用いられる。例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 α -メチルチステレン変性シリコンオイル、クロルエニルシリコンオイル、シリコン変性シリコンオイル、及びオレフィン変性シリコンオイル等で処理された樹脂性シリカ等が挙げられる。

[0085] 樹脂樹脂替換中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであって既存のモノマーではないが、トルエン、キシレン、アセトノン、メチルトルケトン、トライドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0μmである。

[0086] 樹脂で被覆された本発明で好適に使用されるキャリアは、必要に応じて加熱処理される。特に架橋成分を含む樹脂で被覆した場合、熱収縮反応により皮膜が強化されて、より耐久性に優れたキャリアとなり好ましい。

[0087] また、加熱処理すると、その温度条件下によりトナーと混合した時の帶電量をコントロール出来る。一般に、加熱温度が高い程、帶電量は高くなる傾向にある。通常、加熱処理は、100℃～300℃の温度で10分～5時間行われれる。

[0088] そして、加熱処理後は、キャリア同士が固定している場合があるので、ストレスをかけてキャリア粒子をほぐすことがある。

[0089] シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカと、樹脂被覆性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー粒子1～5重量部である。1重量部よりも少ないと、樹脂被覆は有利になるため、帶電量は高くなり、異常電子数も減少するが、転写量が少なくなり、好ましくない。また、5重量%よりも多くなると摩擦帶電が不十分となり、帶電の立ち上がりの低下、異常電子の増加等の傾向が見られるようになるため好ましくない。

[0090] また、本発明のトナーは、通常の非磁性一成分現像方式の印刷装置、あるいは二成分現像方式の印刷装置、磁性一分成現像方式の印刷装置等に使用できることを、トナー通過量等を調節する機能の電極を周囲に有するフレキシブルリンク基板上の穴を通して、背面電極上の紙に直接吹き付けで画像を形成する方式の、いわゆるトナージェット方式のプリンター等にも好適に使用できる。本発明のトナーは、被像保持体上に静電荷像を形成させ、導かれた静電荷像を、現像保持体上に扭捲された現像剤用いて現像し、前記荷像保持体上に形成されたトナー像を紙やフィルム等の紙写材上に転写し、該紙写材上のトナー像をヒートロールにより熱定着することができる。

>60万；分子量60万以上の成分の面積比率<1万；分子量1万以下の成分の面積比率TMA：無トリメチト酸TPA：イソフタル酸FTA：フローテスターEG：エチレングリコールBA：安息香酸TMP：トリメチロールプロパンFTT：フローテスターEG：エチレングリコールBPA-PO：ポリオキシプロピレン(2.4)～2,2-ビペース(4-ヒドロキシエニル)プロパンBPA-EO：ポリオキシエチレン(2.4)～2,2-ビペース(4-ヒドロキシエニル)プロパン

(12)

21

[0084] キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特徴粒子などは、トナー粒子に外添され、静電印刷法による乾式現像剤として用いる場合に、流動性や帶電性等の物理的特性を改良する効果がある。外添剤の選択は、各種シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカ等が好適に用いられる。例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 α -メチルチステレン変性シリコンオイル、クロルエニルシリコンオイル、シリコン変性シリコンオイル、及びオレフィン変性シリコンオイル等で処理された樹脂性シリカ等が挙げられる。

[0085] 樹脂樹脂替換中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであって既存のモノマーではないが、トルエン、キシレン、アセトノン、メチルトルケトン、トライドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0μmである。

[0086] 樹脂で被覆された本発明で好適に使用されるキャリアは、必要に応じて加熱処理される。特に架橋成分を含む樹脂で被覆した場合、熱収縮反応により皮膜が強化されて、より耐久性に優れたキャリアとなり好ましい。

[0087] また、加熱処理すると、その温度条件下によりトナーと混合した時の帶電量をコントロール出来る。一般に、加熱温度が高い程、帶電量は高くなる傾向にある。通常、加熱処理は、100℃～300℃の温度で10分～5時間行われれる。

[0088] そして、加熱処理後は、キャリア同士が固定している場合があるので、ストレスをかけてキャリア粒子をほぐすことがある。

[0089] シリコーンオイルで処理された樹脂性シリカと、樹脂被覆性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー粒子1～5重量部である。1重量部よりも少ないと、樹脂被覆は有利になるため、帶電量は高くなり、異常電子数も減少するが、転写量が少なくなり、好ましくない。また、5重量%よりも多くなると摩擦帶電が不十分となり、帶電の立ち上がりの低下、異常電子の増加等の傾向が見られるようになるため好ましくない。

[0090] また、本発明のトナーは、通常の非磁性一成分現像方式の印刷装置、あるいは二成分現像方式の印刷装置、磁性一分成現像方式の印刷装置等に使用できることを、トナー通過量等を調節する機能の電極を周囲に有するフレキシブルリンク基板上の穴を通して、背面電極上の紙に直接吹き付けで画像を形成する方式の、いわゆるトナージェット方式のプリンター等にも好適に使用できる。本発明のトナーは、被像保持体上に静電荷像を形成させ、導かれた静電荷像を、現像保持体上に扭捲された現像剤用いて現像し、前記荷像保持体上に形成されたトナー像を紙やフィルム等の紙写材上に転写し、該紙写材上のトナー像をヒートロールにより熱定着することができる。

22

[0093] (ポリエスチル樹脂合成例) 多価カルボン酸として無トリメチト酸(TMA)、2価カルボン酸としてテラフル酸(TPA)、イソフル酸(IPA)、芳香族ジオールとしてポリオキシプロピレン(2.4)～2,2-ビペース(4-ヒドロキシエニル)プロパン(BPA-PO)、ポリオキシエチレン(2.4)～2,2-ビペース(4-ヒドロキシエニル)プロパン(BPA-EO)、脂肪族ジオールとしてエチレングリコール(EG)を、表1に示す各モル組成比で用い、重合触媒としてトライアルチカルチタニアを全モルノマー量に対し0.3重量%でセバブルフレスコに仕込み、 flask上部に温湿度計、搅拌棒、コンデンサー及び搅拌導入管を取り付け電熱マントルヒーター中で、常に搅拌気流下にて220℃で1.5時間反応させた後、順次減圧・E28-517に移る軟化点により追跡し、軟化点を終了したところで真空を停止して反応を終らし

た。合成した樹脂の組成および物理性(特性)を表1に示す。
[0094] 表1

樹脂番号	樹脂番号				R1	R2	R3	R4
	TMA	IPA	TBA	BA				
BPA-EO	9.2	8.7	12.2	11.6				
BPA-PO	22.5							
EG	20.1	20.7	27.0	28.0				
TMP	3.0	3.0						

樹脂特性	ゲル分(重量%)		Mw/Mn		GPC		DSC		樹脂タイプ	
	FTf	FTd	1/1.2	1/nd	107	105	141	178	1g	10mg/g
	0	0	3	3	2.7	4.3	20.5	26.9		
	<1万	0	0	0	83	83	116	135		
	100	100	96	96	100	100	136	163		
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

>60万；分子量60万以上の成分の面積比率<1万；分子量1万以下の成分の面積比率

TMA：無トリメチト酸

TPA：イソフタル酸

FTT：フローテスターEG：エチレングリコール

BA：安息香酸

TMP：トリメチロールプロパン

FTF：フローテスターEG：エチレングリコール

[0095] 表1においてFT1/2～2、FTd～100は、前述したように島津製作所製ロードスター(CFT-T-50)を用いて、ノズル径1.0mmΦ×1.0mmΦ×1.0mmΦで反応を行った。反応は、ASTM E28-517に移る軟化点により追跡し、軟化点を終了したところで真空を停止して反応を終らし

た。合成した樹脂の組成および物理性(特性)を表1に示す。

本実施例・比較例では、特に表示がない限り部は重量部、水は脱イオン水の意である。

* 表1

位面積 (cm^2) 当たりの荷重 10 kg、毎分 6°C の昇温速度で測定した値である。また、ガラス転移温度である「 T_g 」(°C) は、島津製作所製差走査熱量計 (DSC-50) を用い、セカンドラン法により毎分 1 °C の昇温速度で測定した値である。

0.00961 (溶剤供給装置の割合) 樹脂、着色剤、離型剤をプレミキシングした後、一端封締出し端や端

24
し溶融混練物を調製した。カラー顔料については、干物二本ロールで粉砕 (R1) / 風料=1/1の重量比率でマスター パッチ化したものと用いた。作製した溶融混練物の配合を表 2 に示す。

25 0%の食塩水60部を加えて6.5℃に昇温して30分間攪拌し、凝集させた。その後8.5℃で6h攪拌して離着を行った。得られたスリリーは、遠心分離機で固液分離を行った。その後、真空乾燥で除湿を行った。
26 *が3.4μ以下の粒子が3%（個数）必要はなかった。得られたナーベルス。

•

混成体 No.	供試	着色剤				難燃剤		
		比率	配合量	種類	配合量	種類	配合量	
M B 1	R1/R4	35/65	4部	カーボン	6 部	カルナバ	5 部	
M B 2	R2/R4	40/60	55/45	カーボン	6 部	カルナバ	5 部	
M B 3	R1/R3	40/60	55/45	R3	シアン	6 部	カルナバ	5 部
M B 4	R1/R4	40/60	55/45	R4	シアン	6 部	カルナバ	5 部
M B 5	R1/R4	40/60	55/45	R4	イエロー	6 部	カルナバ	5 部
M B 6	R1/R4	40/60	55/45	R4	マゼンタ	1 0 部	カルナバ	5 部
		40/60	31/59	5部	マスター			

本邦における精神科医療の歴史

に性状がよく似た已被用は、これを小じへ。例のノレントは200メッシュを通過した樹脂粒子を上記重量比でブレンドし、各物性値を測定した。

X-8」(キャボット社製)
たん料: フーストケンブルー
化工业社製)

卷之三

ブレンド樹脂の特性		R1/R4	R2/R4	R1/R3
ゲル(重量%)		40/60	40/60	3/97
分		3.5	1.5	3.0
FT値	Tf	115	110	116
	T _{1/2}	143	138	135
樹脂特	T _{end}	156	142	140
性	Hv	53500	47600	70300
GPC	Hw/Hn	20.66	21.4	20.1
	>60万	2.0	1.5	2.0
	<175	62	66	43
DSC	T _g	58	58	63
電気伝導度(1/cm)		0.0	0.0	0.6
電気抵抗		10 ¹²	10 ¹²	10 ¹¹

26 (個数) 以下で、分級を行うトナー粒子の特性を表 4 に示す。

01051

•

実施例	溶融物 温度	融錆物 粒径 (μm)	融錆物 粒径			トナー粒子特性 (融錆後)	
			Dy50	Dy50 (μm)	Dy50/Dn50	GSD	平均 形態
実施例1	MB1	2.8	6.8	1.16	1.23	0.96	
実施例2	MB2	2.8	7.1	1.18	1.24	0.98	
実施例3	MB2	2.5	6.7	1.16	1.22	0.95	
実施例4	MB3	4.3	7.4	1.21	1.26	0.95	
実施例5	MB4	2.4	6.9	1.17	1.23	0.96	
実施例6	MB5	2.6	6.7	1.16	1.23	0.96	
実施例7	MB6	2.8	6.9	1.19	1.21	0.94	

* 脱着前の粒径は、米国コールター社製マルチไซザータイ I 型の $15 \mu\text{m}$ アーチャーチューブを用いて測定した値である。

* 脱着後の粒径は、米国コールター社製マルチサイザータイ I 型の $100 \mu\text{m}$ アーチャーチューブを用いて

及び非選一成分プリンターを用いて画出しを行い、カブリ、解像性、階調性をそれぞれ評価したが、いずれも良好な画像が得られた。
20 [0110] OHP透過性については、以下に示すOHP鮮明度の評価方法によって評価した。

(OHP鮮明度(カラー透明性)の評価方法) OHPシート上にカーラートナーによる未定着画像を形成し、別に11061得られた各トナー粒子を樹脂包埋し、ミク

用意した断層検査器により未定着画像の定着を行った。ヒートロール温度 160°C、90 mm/min のスピードで、リコータジオ DA-250 のヒートロール（オイ

ルレス型：トラフルオロエチレンバフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(由被振)に通して定着を行つ

1000本以上に跨る新規開拓に成功した。また、OHP用トナー（静電荷吸着用トナー）を得たことを発表し、粉体トナー（静電荷吸着用トナー）を得たことを発表した。

[0107] <トナーの評定>定着温度については、以下に示す定着性試験によって定着温度を求め、その上「O」、文字が判別でき、「△」、文字が見えるものと評した。評価結果は、鮮明に文字が見えるものを

（1）トーナー（定着性試験） 実験結果より比較別の各粉体のトーナー率、印刷性能を $0.0\text{mL}/\text{min}$ のデータで示す。トーナー率と下限限との関係によって示した。

リコイマイシオDA-250のヒートロール（上部ヒートロール表面をテトラフルオロエチレンハーフオロアセタリドでコーティングした）を用いて、
[0.11] [耐熱保存性評価] また、実施例のトナーについて、50°C×3日間の耐熱ランキング性試験を
FAS法を用いて行った。

40 行ったところ、全てのトナーにおいて集団は見られなかった。

（全般商標）を貼り、割合の1D（回復速度）が元の1Dの90%以上で、かつオーバーの発生が見られないときのみアートホールのヒヤクセントを一定使用量（約33.0%）をコードの7の間に付与する。

ボーリングルームにより30分間隔を保った後、プローフ方式により測定を行った。いずれのサンプルもほぼ同様の結果を得た。

電量を示しており、色による差は小さいことがわかる。
[0.1.3]

(15)

27
表 5

	定着温度 (°C)	定着幅 (°C)	カラーレ ンジ 透明性 (ppm)	VOC 0/N ($\mu\text{C}/\text{g}$)	帶電量 荷電量
実施例 1	135-195	60	-	18	-18.9
実施例 2	134-195	61	-	16	-18.4
実施例 3	132-194	62	○	20	-19.1
実施例 4	146-200	54	△	22	-21.4
実施例 5	128-196	68	○	18	-21.2
実施例 6	132-195	63	○	19	-20.6
実施例 7	134-197	63	○	16	-19.8

【0114】(比較例1)樹脂としてRIを8.9部、着色剤としてカーボン6部、離型剤としてカナルナバワックス5部をプレミキシングした後、二輪混練押出し機で混練し溶融混練物を調製した。得られた溶融混練物を190℃まで加熱してキャビドロトンCD1010(株式会社ユーロテック)に毎分100 rpmの速度で送り込んだ。水性媒体として0.5重量%の希アソニニア水を、熱交換器で160℃に加熱しながら毎分11の速度でキャビドロトンに送り込んだ。回転子の速度は8000 rpm、圧力は7 kg/cm²を選択し、得られたスリリーは60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を2.0%に調製した。その後、遠心分離機で固液分離を行い、水洗洗浄後、真空乾燥機で乾燥を行いトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の特性は、Dv50が6.7 μm、Dv50/Dv90が1.38、GSDが1.40、平均円形度が0.980で、体積平均粒子径が3.0 μm以下の粒子が1.1% (個数) であった。このトナー100 gを分級せずにへンシェルミキサーを用いて練水性シリカ0.5部と酸化

チタン0.5部とを外添し、粉体トナー(静電荷像現像用トナー)を得た。このトナーを用いて実施例のトナーと同様に画出しそれを用いたところ、カブリ、解像性、階調性のいずれにおいても劣る印刷物となつた。

【0115】

【発明の発明】以上説明したように本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、ボリエスチル樹脂を核着樹脂とする球形～異形のトナーにおいて、無溶剤で微粉の少ない粒度分布の良好なトナーを効率よく製造できる。また、トナー中に残留溶剤を含まず、墨液中のCODも低くなる。また、得られたトナーはオイルレス定着ヒートロールにより良好な定着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フローテスター値の求め方を説明するための図であり、(a)は測定装置の概要を示す断面図、(b)は測定値から各フローテスター値を求める方法を説明するためのグラフである。

フロントページの続き

(72)発明者 雨谷 信二
埼玉県さいたま市南浦和1-4-1-604F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14
EA03 EA05 EA06 EA10
ZH033 AA09 BA25 BA58 BB01 BB04

(16)

【図1】

